

POWERED BY **Dialog****Crystalline polypropylene composn contng a paraffin****Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM KK****Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 68013376	B					196800	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 6459329 A (19641020)**Abstract:**

JP 68013376 B

Crystalline polypropylene composition contng. 0.5-20 wt.% paraffin chloride and 0.1-7.0 wt.% of one or more organic tin cpds. of the formula:- R_mSnX_{4-m} or its polymer, or an org. tin cpd. of the formula:- $R_2Sn=S$ (where R is alkyl, aralkyl, aryl, allyl or cycloalkyl; X is a variety of residual organic groups other than R; and m is 1,2 or 3).

Org. tin cpds. include org. tin carboxylate, org. tin malonic ester, org. tin alkoxide, bis(tri-organotin) oxide, poly-organopolystanoxane-alpha,omega -dio ether or ester, organotin mercaptide, organotin thio-acid ester, organotin thiazolylmercaptide, organotin alkylxanthate, organo-tin thioacid salt, organotin sulphonamide and organotin sulphide.

Lower melt viscosity, improved moulding properties and moulding possible at lower temps.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 566960

25 H 311.1
(25 H 09)
(26 B 1)

改良された成形性を有する結晶性ポリプロピレン組成物

特 願 昭 39-59329
出 願 日 昭 39. 10. 20
発 明 者 高橋武光
東京都文京区森川町 115
同 鈴木健一
東京都大田区調布嶺町 1の50
同 阿部盛旺
東京都世田谷区深沢町 4の21
出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3の35の58
代 表 者 川村勝巳
代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

図面の簡単な説明

第1図は本発明組成物および一般成型用結晶性ポリプロピレンの最適成形範囲を示すグラフである。

発明の詳細な説明

本発明は加工性を改良した結晶性ポリプロピレン組成物に関し、詳細には結晶性ポリプロピレンの加熱時の粘度を極度に低下せしめる配合物、具体的には塩化パラフィンと有機スズ化合物とを結晶性ポリプロピレン中に加熱混合することにより、熔融粘度を著しく低下させ、成形性を改良し、低温成形を可能にした結晶性ポリプロピレン組成物に関する。

一般市販結晶性ポリプロピレンの熔融指数は比較的小さく、大形の複雑な形状の成形品を能率よく製造することは困難である。

また、成形収縮性の改良、熱変形温度向上等の目的で各種フィラーを混合した組成物の場合には、この熔融粘度がさらに一層増加するので、成形性が著しく悪化する。

本発明は加熱時の粘度を極度に低下せしめることによつてその加工性を改良した結晶性ポリプロピレン組成物、特に低温での加熱処理によつてこのような性質を生ずる組成物を与えることを目的としたものである。

結晶性ポリプロピレンの熔融粘度を低下させる従来の技術としては、有機スズ化合物をポリプロ

ピレン中に混合し酸素の欠除下で210℃～350℃の温度で15分以内加熱処理して極限粘度を低下させる方法が、例えば特公昭38-1729、特公昭39-1811；特公昭39-5768等によつてすでに公知であるが、230℃以下では低下させるのに長時間（少くとも30分以上）を要し、また第1表の結果からわかるように熔融指数が小さくて実用的効果は認め難い。

このことは前記の極限粘度を低下させることのできる有機スズ化合物のあるものは約200℃以下の温度では逆にポリプロピレンに対し加熱時にその粘度の低下を防止する作用のある物質として知られている（例えば特公昭35-5981）ことから肯定されよう。

本発明者は有機スズ化合物と塩化パラフィンとを併用することにより200℃という極めて低い温度においても数分で実質上の熔融粘度を下げることができ、パンバリーミキサーあるいは押出機等による極く一般的な作業で、かかる目的を充分達し得ることがわかつた。

本発明組成物を構成する有機スズ化合物は、一般式 $R_m S_n X_{4-m}$ で表わされる化合物およびその重合体ならびに $R_2 S_n = S$ で表わされる化合物（ただし、Rはアルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアリル基を表わし、XはR以外の各種有機残基で、mは1、2または3を表わす）であつて、これらを一括分類して示すと次の通りである。

1 有機スズカルボキシレート

例えば、ジブチルスズジノネート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジステアレート、トリベンジルスズラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズビス（ラウリルマレート）、ジブチルスズフタレート。

2 有機スズマロン酸エステル

例えば、ジブチルスズビス（ジラウリルマロネート）

3 有機スズアルコキシド

例えば、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルスズジエトキシド、ジブチルスズジブトキシド、ジブチルスズジペルオキシド、ジブチルスズエチレングリコレート、トリブチルスズブトキシド、トリオクチルスズメトキシド。

4 ビス(トリ有機スズ)オキシド($R_6S_nOS_nR_6$)
例えば、ビス(トリブチルスズ)オキシド、
ビス(トリシクロヘキシルスズ)オキシド。

5 ポリ有機ポリスタノキサノン- α 、 ω -ジオールエーテルまたはエステル($R'O(S_nR_2O)_iR'$ 、 $R'COO(S_nR_2O)_iOCR'$ または $R'O(S_nR_2O)_iOCR'$ 、ただし、 $1 < i < 20$)

例えば、ポリブチルポリスタノキサノン- α 、 ω -ジシクロヘキシルエーテル、ヘキサブチルトリスタノキサノン- α 、 ω -ジアセテート。

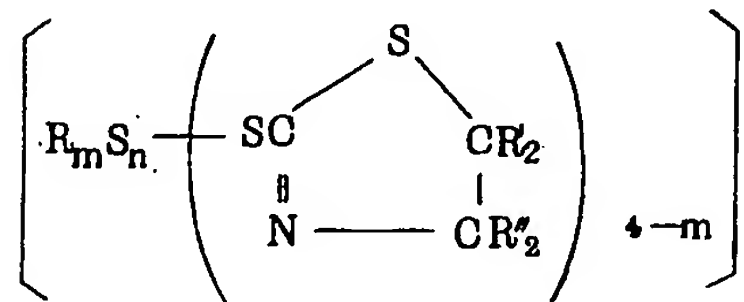
6 有機スズメルカプチド

例えば、ジブチルスズジブチルメルカプチド、ジブチルスズジブチルメルカプチド、ジブチルスズジブチルメルカプチド、ジブチルスズジブチルメルカプチド、モノブチルスズトリブチルメルカプチド。

7 有機スズチオ酸エステル($R_mS_n(S(CH_2)_iCOOR')_{4-m}$)

例えば、シクロヘキシルジブチルスズチオグリコレート、ベンジルジブチルスズチオグリコレート、ヘキシルモノブチルチオプロピオネート。

8 有機スズチアゾリルメルカプチド



例えば、ジブチルスズビス(ベンゾ-2-チアゾリルメルカプチド)、ブチルスズトリス(4,5-ジメチル-2-チアゾリルメルカプチド)。

9 有機スズアルキルザンテート

($R_mS_n(SC=SOR')_{4-m}$)

例えば、ジブチルスズトリス(ブチルザンテート)、ベンジルスズトリス(ブチルザンテート)。

10 ポリ有機ポリスタノキサノン- α 、 ω -ジオールエーテルまたはエステル($R'S(S_nR_2O)_iS_nR_2SR'$ 、 $R'OOCCH_2S(S_nR_2O)_iOCR'$ または $R'OOCCH_2S(S_nR_2O)_iS_nR_2SCH_2COOR'$)

例えばヘキサブチルトリスタノキサノン- α 、 ω -ジラウリルチオエーテル。

11 有機スズチオ酸塩 ($R_2S_n < \begin{array}{c} SR' \\ | \\ OC=O \end{array} \right)$

12 その他の $R-S_n-S$ 化合物、上記1, 3または6の混合型

例えば、ジブチルラウリルメルカプトスズステアリルマレート、ジブチルスズビス(チオグリコールラウレート)。

13 (S_nR_2SRS) $_i$ 型重合体、ただし、 $1 < i < 10$

例えば、ポリジブチルスズエチレンメルカプタン、ポリジブチルスズエチレングリコールジチオグリコレート。

14 有機スズスルホンアミド(またはイミド)

($R_mS_n(NR'SO_2R')_{4-m}$)

例えば、ジブチルビス(パラトルオ-スルホンアミド)スズ、ジブチルビス(ヘキサンスルホンアミド)スズ、ジブチルビス(オルトスルホベンジミド)スズ。

15 有機スズスルフィド(R_2S_nS)

例えば、ジブチルスズスルフィド、ジフェニルスズスルフィド。

本発明組成物は上記有機スズ化合物のうちの1種または2種以上を0.1~7%(全組成物に対する重量%)を示す、以下同様)と塩化パラフィン0.5~20%とを含み、両者の相乗効果により熔融粘度が著しく低く優れた成形加工性を有するものである。第1表は75ℓパンバリーミキサーを使用し、樹脂75kgを仕込んで10分間混練し、最高練肉温度180℃の条件下で製造した組成物についての熔融指数を求めた結果であり、また第2表は各種粘度低下剤の効果と本発明組成物を構成する配合物の効果を比較したもので、6インチの2本ロールを使用し、150℃で10分間混練したコンパウンドについての測定結果である。

第 1 表

添 加 物	混 入 量 (重量%)	熔融指数
な し	—	3.0
塩化パラフィン	5	8.0
ジブチルスズマレート	1	5.0
塩化パラフィン+ジブチルスズマレート	5+1	25.4

第 2 表

添 加 物	混入量 (重量%)	溶 融 指 数
な し	—	3
塩化パラフィン	10	8.4
ジブチルスズジラウレート	1	5.6
塩化パラフィン+ ジブチルスズジラウレート	10+1	30.0
塩化パラフィン+ ジブチルスズエトキシド	10+1	25.9
塩化パラフィン+ ビス(トリブチルスズ)オキシド	5+1	20.0
塩化パラフィン+ ジブチルスズオクチルメルカプド	5+1	27.5
塩化パラフィン+ シクロベキシルジブチルスズチオグリコレート	5+1	22.0
塩化パラフィン+ ジブチルスズビス(ベンゾ-2-チアゾリルメルカプチド)	5+1	24.5
塩化パラフィン+ ポリジブチルスズエチレンメルカプタン	10+1	30.0
塩化パラフィン+ ジフェニルスズスルフィド	5+1	25.0
塩化パラフィン+ ステアリン酸鉛	5+1	10.1
ステアリン酸塩	5	5.4
ワックス	5	4.1

これらの結果から明らかなごとく、有機スズ化合物または塩化パラフィンの単独使用では十分な効果が認められず、両者を組合せて使用すれば顕著な相乗効果が認められる。

ところで、通常塩化パラフィンは135℃以上で熱分解することがよく知られているが、本発明組成物の他の構成成分である有機スズ化合物との共存下においては、その熱分解反応が抑制され、実質上塩化パラフィンの熱分解開始温度を240℃まで上げることができる。従つて塩化パラフィンを可及的高温成形を必要とするプラスチック中へも何ら分解する事なく利用可能となる訳である。第3表はこの分解抑制効果を明らかにするために、コンゴレッド試験紙の変色開始時間によつて180℃における脱塩酸開始時間(熱分解開始時間)を求めた結果である。

第 3 表

	塩化パラフィン	塩化パラフィン+ジブチルスズジラウレート
コンゴレッド試験紙変色開始時間 (分)	3	47

この表からも明らかなように、分解抑制効果は明瞭である。

第1図は本発明組成物の性能を実用成形試験により一般成形用結晶性ポリプロピレンと比較した結果を示したもので、縦軸に射出成形機のプランジャー最端部圧力、横軸に成形温度をとることにより、最適成形範囲が画域されている。この図で範囲1は本発明組成物の場合、範囲2は一般成形用結晶性ポリプロピレンの場合で、本発明組成物

によつた場合は成形温度を30℃～70℃に低下させ得ることが明らかである。もし、従来の一般成形用ポリプロピレンを用いて範囲1の条件で成形しようとしても、内部歪、アイスフロー、デラミネート等の種々の弊害欠点のため、成形は不可能である。

この他にも成形温度を下げる事が可能になつた結果として、樹脂、着色剤、その他の熱劣化が防止され、着色加工が容易化される利点がある。また、従来ポリエチレンに塩化パラフィンと酸化アンチモンとを混入して難燃性組成物を得る技術が公知(特許第202876号)であつたが、前述の通り塩化パラフィンの熱安定性が有機スズ化合物により向上されたため、ポリエチレンに比し熔融温度が高いため不可能とされていた結晶性ポリプロピレンにもこの技術の応用が可能になつたこと等の種々の優れた効果が得られる。

次に実施例によつて本発明を説明する。

実施例 1

市販結晶性ポリプロピレンに塩化パラフィン5%と、有機スズ化合物としてのジブチルスズマレート1%とを着色の際に着色剤と共に添加し、シリンダー温度220℃で押出機により混練し、ポリプロピレン組成物を得た。これは100オンス射出成形機でシリンダー温度200℃の条件で射出成形可能であり、成形品の仕上りや物性は通常の場合とほとんど変らなかつた。

実施例 2

市販結晶性ポリプロピレンに塩化パラフィン(塩素含量70%)14%、酸化アンチモン10

%および有機スズ化合物としてのジブチルスズマレート1%を75ℓパンバリー・ミキサーにて温度200℃で10分間混練することにより、難燃性でしかも成形容易な組成物を得た。

実施例 3

市販結晶性ポリプロピレンに、塩化パラフィン5%、有機スズ化合物としてのジブチルスズマレート1%およびフィラーとしてのタルク40%を加え、75ℓパンバリー・ミキサーで温度200℃で10分間混練することにより、成形収縮性が改良され、熱変形温度の高い、しかも成形性の良い組成物を得た。

実施例 4

市販結晶性ポリプロピレンに、塩化パラフィン10%、酸化アンチモン20%および有機スズ化合物としてのポリジブチルスズエチレンメルカプタン0.7%を加え、4ℓパンバリー・ミキサーで温度200℃で10分間混練することにより、難燃性で成形容易な組成物を得た。

特許請求の範囲

1 塩化パラフィン0.5～20重量%と一般式 $R_mS_nX_{4-m}$ で表わされる有機スズ化合物およびその重合体または一般式 R_2S_n-S (R はアルキル基、アラキル基、アリール基、アリル基またはシクロアルキル基を表わし、 X は R 以外の各種有機残基、 m は1, 2または3を表わす)で表わされる有機スズ化合物の1種または2種以上0.1～7重量%とを含んで成ることを特徴とする改良された成形性を有する結晶性ポリプロピレン組成物。

図1

